

Darstellung und Kristalldaten von Europium(II)-jodid EuJ_2 und Europium(III)-oxidjodid EuOJ

VON HARTMUT BÄRNIGHAUSEN

Mit 2 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird die Reindarstellung von Europium(II)-jodid durch Sublimation im Hochvakuum beschrieben. Zu röntgenographischen Untersuchungen geeignete Einkristalle der außerordentlich luftempfindlichen Verbindung lassen sich durch wiederholtes partielles Aufschmelzen und Erstarren kleiner EuJ_2 -Körner in unter Stickstoff abgeschmolzenen Quarzkapillaren erhalten. Die aus Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle betragen $a = 7,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 8,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 7,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $\beta = 98 \pm 0,5^\circ$. Unter der Annahme von 4 Formeleinheiten EuJ_2 in der Elementarzelle stimmt die aus dem Zellvolumen berechnete Dichte $5,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gut mit der pyknometrisch ermittelten Dichte $5,50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ überein. Zwischen den Raumgruppen Pc , $P2/c$ und $P2_1/c$ kann vorläufig noch nicht eindeutig entschieden werden.

Europium(III)-oxidjodid entsteht aus EuJ_2 beim Erhitzen an der Luft über die Zwischenstufe einer nicht näher untersuchten Phase. Wie aus dem DEBYE-SCHERRER-Diagramm hervorgeht, kristallisiert EuOJ im PbFCl -Typ (EO_1 -Typ) mit den Gitterkonstanten $a = 3,993 \pm 0,001 \text{ \AA}$ und $c = 9,186 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Für die freien Parameter z der Atome Eu und J ergeben sich durch Intensitätsberechnungen bei geeigneten Interferenzen die Werte $z(\text{Eu}) = 0,120 \pm 0,003$ und $z(\text{J}) = 0,675 \pm 0,003$.

Bei umfassenden Studien zur Kristallchemie der Halogenide zweiwertiger Metalle untersuchten DÖLL und KLEMM¹⁾ auch Europium(II)-jodid, konnten jedoch die Kristalldaten aus dem komplizierten DEBYE-SCHERRER-Diagramm nicht ableiten, da offensichtlich keiner der bisher bekannten Strukturtypen als Modell in Frage kam. Die vorliegende Arbeit schließt die verbliebene Lücke durch röntgenographische Untersuchungen an EuJ_2 -Einkristallen.

Von den Oxidjodiden der seltenen Erden war zu Beginn dieser Arbeit nur LaOJ bekannt, das nach SILLÉN und NYLANDER²⁾ ebenso wie zahl-

¹⁾ W. DÖLL u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 239 (1939).

²⁾ L. G. SILLÉN u. A.-L. NYLANDER, Svensk kem. Tidskr. **53**, 367 (1941).

reiche andere Oxidhalogenide im PbFCl -Typ³⁾ kristallisiert. Inzwischen haben KRUSE, ASPREY und MOROSIN⁴⁾ den gleichen Strukturtyp auch bei SmOJ , TmOJ und YbOJ aufgefunden. Das an dieser Stelle beschriebene EuOJ fügt sich erwartungsgemäß in die Reihe der Oxidjodide ein.

Darstellung und Eigenschaften von EuJ_2

Da sich nach den in der Literatur angegebenen Verfahren zur Darstellung von Europium(II)-jodid⁵⁾⁶⁾ nur polykristallines EuJ_2 gewinnen läßt, wurde versucht, Einkristalle durch Sublimation im Hochvakuum zu erhalten. Die Experimente ergaben trotz vielfältiger Variation der Bedingungen nicht die erhofften Einkristalle, führten aber stets zu Präparaten mit vorzüglicher Reinheit. Es soll daher zunächst die Darstellungsmethode für reines EuJ_2 näher beschrieben werden.

Man löst Europium(III)-oxid⁷⁾ in einem Überschuß konzentrierter Jodwasserstoffsäure anteilweise auf und dampft die erhaltene Lösung, die durch freies Jod braun gefärbt ist, im Exsikkator über konz. H_2SO_4 bis zur Kristallisation ein. Das auskristallisierte, farblose Hydrat des Europium(III)-jodids trennt man von der Hauptmenge der Mutterlauge ab und füllt es noch feucht in ein Porzellanschiffchen, welches dann rasch in das lange, einseitig geschlossene Quarzrohr q_1 der Abb. 1 geschoben wird. Beim Verschließen der

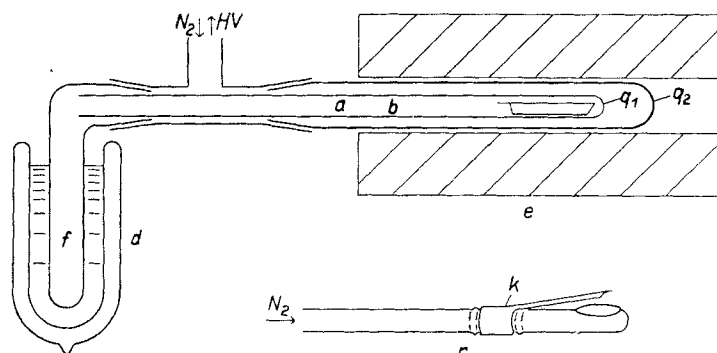


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung und Hochvakuumsublimation von Europium(II)-jodid. q_1 und q_2 Quarzrohre; f Kühlfalle; d Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff; e elektrischer Röhrenofen; HV Hochvakuum; r Röhrenkopf zur Entnahme des EuJ_2 -Sublimats; k Klammer aus Federbronze

³⁾ EO_1 -Typ nach dem Strukturbericht II der Z. Kristallogr., Leipzig 1937, S. 45.

⁴⁾ F. H. KRUSE, L. B. ASPREY u. B. MOROSIN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 541 (1961).

⁵⁾ W. KLEMM u. W. DÖLL, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 233 (1939).

⁶⁾ G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Mh. Chem. **53/54**, 305 (1929).

⁷⁾ Anm.: In dieser Arbeit wurde Eu_2O_3 der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen, mit einem Reinheitsgrad von 99,97% verwendet.

Apparatur durch Ansetzen der Kühlfalle f ist darauf zu achten, daß das Quarzrohr q_1 möglichst weit in den Hals der Kühlfalle hineinragt. Auf diese Weise wird erreicht, daß sich das bei der anschließenden thermischen Zersetzung gebildete Jod und Wasser praktisch quantitativ in f sammelt und damit die Verunreinigung der Hochvakuumanlage vermieden wird. Nachdem man mehrfach die Apparatur abwechselnd evakuiert und mit reinem Stickstoff gefüllt hat, wird das Präparat unter Hochvakuum im Verlaufe einiger Stunden mit Hilfe eines elektrischen Röhrenofens bis auf 200°C erhitzt. Bei sorgfältiger Versuchsführung entsteht bereits recht reines Europium(II)-jodid, das jedoch wegen seiner Feinteiligkeit außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

Zur Sublimation des Präparats erhitzt man in der gleichen Apparatur (Abb. 1) unter Hochvakuum rasch auf etwa 800°C , behält 2 bis 3 Stunden diese Temperatur bei und läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen. Ein kleiner Anteil des Europium(II)-jodids hat sich an der Stelle a des Quarzrohres q_1 als feines, weißes Sublimat abgeschieden; die Hauptmenge haftet in Form fast farbloser, erstarrter Tropfen bei b an der Rohrwandung. Zur Entnahme des Präparats entfernt man unter strömendem Stickstoff die Kühlfalle f und führt in das Quarzrohr q_1 sofort ein genügend langes Glasrohr ein, dessen Kopf r in der Abb. 1 wiedergegeben ist und das am anderen Ende über einen eng gewellten Tombakschlauch mit der Gasreinigungsanlage in Verbindung steht. Mit Hilfe des Teils k aus Federbronze, welches das Glasrohr r zwischen zwei Wülsten klammerartig umspannt, kann man mühelos das Sublimat von der Rohrwandung schaben, wobei es in die Öffnung des Glasrohres r fällt. Vor und während der Manipulation strömt sorgfältig gereinigter Stickstoff durch r, so daß die Zersetzung des hochempfindlichen Europium(II)-jodids ausgeschlossen ist. Aus dem Röhrchenkopf r füllt man schließlich das Präparat in ein geeignetes Aufbewahrungsgefäß⁸⁾ um, das die spätere Entnahme kleiner Mengen und die Abfüllung in Markröhrchen unter Luftausschluß gestattet.

Reines Europium(II)-jodid besitzt im geschmolzenen Zustand (Schmelzpunkt etwa 510°C) eine honiggelbe Farbe; nach dem Erstarren erscheint es im auffallenden Licht hellrosa, in der Durchsicht dagegen zartgrün; als Pulver ist es praktisch weiß. Die Farbangaben früherer Autoren⁶⁾, wonach EuJ_2 in der Schmelze fast schwarz, im festen Zustand bräunlichgrün aussieht, sind sicherlich auf Verunreinigungen der Präparate zurückzuführen. Bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht zeigt EuJ_2 eine charakteristische, violette Fluoreszenz.

Unter dem Polarisationsmikroskop lassen sich in den erstarrten Tropfen von EuJ_2 deutlich einkristalline Bereiche erkennen. Bei geeigneter Versuchsführung sollte es danach möglich sein, aus der Schmelze saubere Einkristalle zu züchten. In der vorliegenden Arbeit wurden kleine Einkristalle, wie sie zu WEISSENBERG-Aufnahmen erforderlich sind, durch wiederholtes partielles Aufschmelzen und Erstarrenlassen von EuJ_2 -Körnchen in unter Stickstoff abgeschmolzenen Quarzkapillaren erhalten. Die Homogenität der kristallinen „Tropfen“ wurde mit dem Polarisationsmikroskop kontrolliert.

⁸⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1960, S. 78.

Von den chemischen Eigenschaften des Europium(II)-jodids ist das Verhalten an der Luft bemerkenswert. Wenn man EuJ_2 nur wenige Minuten lang bei gleichzeitigem Pulverisieren der Atmosphäre aussetzt, so bleibt es staubtrocken und ändert seine Farbe nicht. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm zeigt jedoch ein völlig anderes Interferenzmuster als das reine EuJ_2 (vgl. Abb. 2). Durch 30stündiges Tempern bei 200°C im ab-

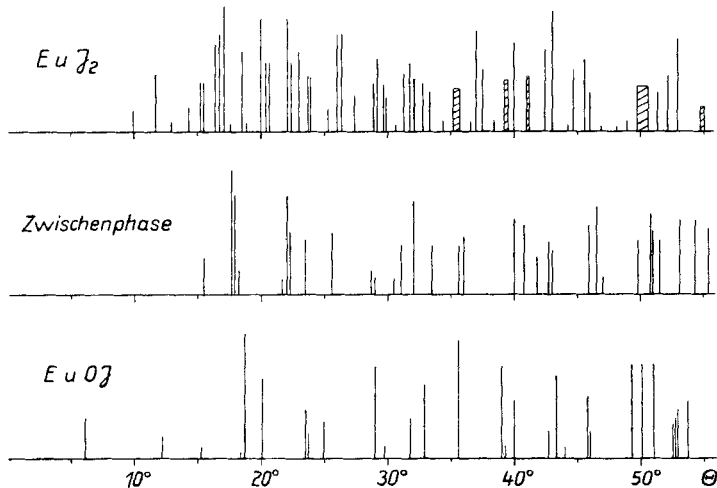


Abb. 2. Interferenzmuster der DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Europium(II)-jodid, einer unaufgeklärten Zwischenphase und Europium(III)-oxidjodid. Die Diagramme wurden mit Fe-K_α -Strahlung in einer Vakuumkamera mit 114,8 mm Durchmesser aufgenommen

geschmolzenen Markröhrchen erhält man die neue Phase (im folgenden „Zwischenphase“ genannt) in sehr gut kristallisierter Form, kenntlich an der sauberen K_α -Dublettaufspaltung im Bereich hoher Beugungswinkel. Die stärksten Linien der Zwischenphase beobachtet man auch auf Pulveraufnahmen von EuJ_2 , wenn bei dessen Darstellung oder Handhabung nicht mit genügender Sorgfalt für Luftausschluß gesorgt wurde. Auf eine gründliche chemische und kristallographische Untersuchung der Zwischenphase, bei der es sich wahrscheinlich um ein basisches Jodid des dreiwertigen Europiums handelt, mußte im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

Darstellung von EuOJ

Beim Liegen an der Luft nimmt EuJ_2 rasch Wasser auf und verfärbt sich schon nach kurzer Zeit durch Ausscheidung von Jod. Erhitzt man nach einigen Tagen das Zersetzungsprodukt im Hochvakuum allmählich auf 200°C , so bildet sich EuOJ (DEBYE-SCHERRER-Diagramm in Abb. 2).

Unter Umständen zeigt das Pulverdiagramm neben EuOJ auch noch die Interferenzen der Zwischenphase, falls die Zersetzung unvollständig war. Zur Reindarstellung von EuOJ modifiziert man daher die Bildungsbedingungen wie folgt: Man erwärmt unsublimiertes EuJ_2 , das meist schon eine kleine Menge basisches Jodid enthält, bei 100°C so lange an feuchter Luft, bis die Abspaltung von Jod beendet ist. Nach kurzem Erhitzen im Hochvakuum auf 200°C tempert man das Präparat etwa 8 Stunden lang bei 750°C in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff. Auf diese Weise erhält man fast weißes; leicht gelbgrünstichiges EuOJ , dessen Pulverdiagramm bis zu den höchsten Beugungswinkeln hin sehr scharfe Linien zeigt.

Kristalldaten von EuJ_2

Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm von EuJ_2 (vgl. Abb. 2) ist so kompliziert, daß es kaum möglich schien, zuverlässige Kristalldaten daraus abzuleiten. So wurde von vornherein versucht, durch Einkristall-Röntgenmethoden zum Ziele zu kommen. Da die unter den Eigenschaften von EuJ_2 beschriebenen, in Quarzkapillaren befindlichen Einkristalle wegen ihrer Tropfenform keine makroskopische Justierung gestatteten, wurde mit Hilfe von Schwenkaufnahmen in systematischen Schritten eine brauchbare Zone als Drehachse gesucht. Die Variationsmöglichkeiten waren dabei recht begrenzt; denn es kamen naturgemäß nur solche Zonen in Frage, die mit der Kapillarenrichtung Winkel von höchstens 30° bildeten.

Bei dem zu allen Röntgenaufnahmen verwendeten Einkristall ergab sich als zufällige Drehachse [111], wie sich allerdings erst später zeigte. Es wurden WEISSENBERG-Aufnahmen des Äquators und der ersten drei Schichtlinien sowie ein Drehkristalldiagramm mit Cu-K_α -Strahlung angefertigt. Aus den Schichtlinienabständen des letzteren errechnete sich für die Translationsperiode in Richtung der Drehachse, die zunächst als c-Achse definiert wurde, der Wert $c = 13,08 \pm 0,07 \text{ \AA}$; aus der WEISSENBERG-Aufnahme des Äquators folgten bei gleicher Aufstellung die Konstanten $d_{100} = 5,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $d_{010} = 5,66 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $\gamma^* = 57,4 \pm 0,2^\circ$. Grob angenähert sind diese Daten mit einer pseudokubischen Zelle in hexagonaler Aufstellung vereinbar; denn einem Würfel mit der Kantenlänge $7,9 \text{ \AA}$ würde theoretisch eine hexagonale Zelle mit den Parametern $c = 13,7 \text{ \AA}$ und $a (\sim d_{100} \sim d_{010}) = 5,6 \text{ \AA}$ entsprechen. Das Modell findet eine anschauliche Stütze in der Tatsache, daß die reziproken Gitternetze der WEISSENBERG-Aufnahmen bis auf geringfügige Abweichungen die gleiche Stapelfolge . . . ABCABC . . . zeigen, wie sie in kubischen Gittern für gedachte Schichten senkrecht zur Raumdiagonalen charakteristisch

ist. Diese Analogie legte den Versuch nahe, die Elementarzelle von EuJ_2 so aufzustellen, daß die Kristalldrehachse zur Raumdiagonalen wird, oder anders ausgedrückt: daß die innersten drei reziproken Gitterpunkte der 1. Schichtlinie die Indizes (100), (010) und (001) erhalten. Bei der neuen Achsenwahl führt die genaue Durchrechnung auf eine Elementarzelle mit den Konstanten $a = 7,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 8,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 7,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $\beta = 98 \pm 0,5^\circ$, während α und γ so dicht bei 90° liegen, daß die Geometrie der Zelle für das monokline Kristallsystem spricht. Es wäre allerdings auch noch ein triklinen Gitter möglich, bei dem nur zufällig zwei Winkel gerade 90° betragen.

Zur Bestätigung der monoklinen Zelle wurden die Reflexintensitäten der WEISSENBERG-Aufnahmen herangezogen; denn aus Symmetriegründen müssen folgende Beziehungen gelten

$$J(h\ k\ l) = J(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}) = J(h\ \bar{k}\ \bar{l}) = J(\bar{h}\ k\ \bar{l}) \quad (\text{I})$$

und

$$J(\bar{h}\ k\ l) = J(h\ k\ \bar{l}) = J(h\ \bar{k}\ l) = J(\bar{h}\ \bar{k}\ l), \quad (\text{II})$$

wobei im allgemeinen keine Gleichheit zwischen den Reflexen der Gruppen (I) und (II) besteht. Die kritische Durchsicht sämtlicher Interferenzen ergab keinen Widerspruch zu den Regeln (I) und (II), so daß die monokline Symmetrie als gesichert angesehen werden darf.

Zur Raumgruppenbestimmung diente die aus über 400 unabhängigen Reflexen der angefertigten WEISSENBERG-Aufnahmen abgeleitete Flächenstatistik: $(h\ k\ l)$ alle vorhanden, $(h\ 0\ l)$ nur mit $l = 2n$ vorhanden (aus 40 möglichen $(h\ 0\ l)$ -Interferenzen ermittelt). Leider reichten die verfügbaren Daten der Serie $(0\ k\ 0)$ wegen der ungünstigen Drehachse $[111]$ nicht aus, um mit genügender Sicherheit die Auslöschung der ungeradzahigen $(0\ k\ 0)$ -Reflexe belegen zu können, so daß gegenwärtig außer $P\ 2_1/c$ noch die Raumgruppen $P\ c$ und $P\ 2/c$ in Betracht kommen⁹⁾.

Die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle wurde wie üblich durch Dichtevergleich gefunden, und zwar stimmt die aus dem Zellvolumen 489 \AA^3 unter der Annahme von 4 Formeleinheiten EuJ_2 berechnete Dichte $5,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gut mit der bereits von KLEMM und DÖLL⁵⁾ pyknometrisch ermittelten Dichte $5,50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ überein.

Als Ergänzung zu den aus Einkristallaufnahmen abgeleiteten Kristalldaten und als Beleg sind in Tab. 1 die berechneten Netzebenenabstände d_c von EuJ_2 den experimentellen Werten d_0 eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms gegenübergestellt. Die ausgewertete Pulveraufnahme wurde mit Fe-K_α -Strahlung in einer DEBYE-SCHERRER-Vakuumkamera

⁹⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Birmingham 1952, S. 85, 97 u. 99.

Tabelle 1

Indizierung des DEBYE-SCHERRER-Diagramms von Europium(II)-jodid im Bereich niedriger Beugungswinkel durch Vergleich der Netzebenenabstände d_0 mit den berechneten Werten d_c

$$\frac{1}{d_c^2} = 0,017543 \cdot h^2 + 0,014764 \cdot k^2 + 0,016394 \cdot l^2 + 0,004655 \cdot h \cdot l$$

hkl	J_w	d_c	d_0	J_p	hkl	J_w	d_c	d_0	J_p
010	—	8,23			$\bar{1}13$	m	2,455		
100	s—m	7,55			212	?	2,432		
011	m	5,66	5,65	s	131	st	2,415	2,414	m
110	s	5,56			310	s—m	2,407		
$\bar{1}11$	st	4,76	4,77	m	$\bar{3}11$	st	2,390	2,391	m
111	s	4,33	4,30	ss	$\bar{2}22$	s	2,382		
020	—	4,115			113	s	2,271		
002	sst	3,905	3,908	s	$\bar{3}02$	st	2,262	2,263	s
200	—	3,775			032	—	2,245		
$\bar{1}02$	sst	3,681	3,682	m	311	m	2,219		
021	s—m	3,641			230	s	2,219	2,213	st
120	st	3,613	3,616	m	$\bar{2}13$	st	2,211		
012	ss	3,528			023	s—m	2,200		
210	sst	3,431	3,431	st	$\bar{1}32$	s	2,200		
$\bar{1}21$	sst	3,364			$\bar{2}31$	—	2,182		
$\bar{1}12$	m—st	3,360	3,359	st	$\bar{1}23$	st	2,181	2,181	st
$\bar{2}11$	sst	3,296			$\bar{3}12$	st	2,181		
102	sst	3,289	3,291	sst	222	?	2,165		
121	s	3,200	3,202	ss	320	s	2,147		
112	sst	3,054	3,054	st	$\bar{3}21$	ss	2,135		
211	s	3,006	3,000	ss	132	m	2,107	2,104	s—m
$\bar{2}02$	s	2,922			231	—	2,091		
022	sst	2,833	2,832	sst	040	?	2,058		
220	m—st	2,782	2,781	m—st	123	—	2,049		
$\bar{2}12$	m	2,754			321	s—m	2,011		
$\bar{1}22$	st	2,744	2,747	m—st	$\bar{2}23$	m—st	2,005	2,006	m
030	—	2,743			$\bar{2}32$	s	2,000		
$\bar{2}21$	m	2,708			302	?	1,994		
122	s	2,599			041	s	1,990		
031	s—m	2,588			140	m—st	1,985	1,986	m—st
130	st	2,578	2,579	sst	$\bar{3}22$	s—m	1,982		
202	?	2,545			213	?	1,960		
221	?	2,541	2,540	m—st	$\bar{1}04$	st	1,956	1,956	m
300	—	2,517			004	?	1,952		
$\bar{1}31$	s	2,483			$\bar{1}41$?	1,941	1,941	s—m
013	sst	2,482	2,482	st	312	?	1,938		

In der 2. und 5. Spalte sind grob geschätzte relative Intensitäten angegeben gemäß der Skala ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark und sst = sehr stark.

(Fortsetzung der Erklärung s. S. 320 oben)

Die Reflexintensitäten J_w wurden aus WEISSENBERG-Aufnahmen des Äquators und der 1. bis 3. Schichtlinie bei Drehung um [111] entnommen. Reflexe, die außerhalb der Indizesfelder der angefertigten WEISSENBERG-Aufnahmen liegen, sind durch ein Fragezeichen, Reflexe mit verschwindender Intensität durch einen Strich gekennzeichnet.

Die relativen Linienintensitäten J_p des Pulverdiagramms können nicht unmittelbar mit J_w verglichen werden, da LORENTZ-, Polarisations- und Flächenhäufigkeitsfaktor nicht berücksichtigt sind.

mit 114,8 mm Durchmesser¹⁰⁾ aufgenommen, wodurch sich die relativ gute Auflösung erzielen ließ. Letztere ist auch die Ursache dafür, daß das in Abb. 2 wiedergegebene Interferenzmuster von EuJ_2 wesentlich mehr Linien zeigt als das analoge, mit Cu-K_α -Strahlung aufgenommene Diagramm in der Arbeit von DÖLL und KLEMM¹⁾. Es sei aber betont, daß Linienabfolge und Intensitäten beider Aufnahmen gut übereinstimmen.

Die Kristallstruktur von EuOJ

Mit Hilfe der von SILLÉN und NYLANDER²⁾ angegebenen Kristalldaten des Lanthan-oxidjodids war es leicht möglich, das DEBYE-SCHERRER-Diagramm von EuOJ (Abb. 2) tetragonal zu indizieren und dessen Zugehörigkeit zum PbFCl -Typ³⁾ nachzuweisen.

Das mit Fe-K_α -Strahlung in der Doppelradius-Vakuumkamera¹⁰⁾ aufgenommene Pulverdiagramm von EuOJ gestattete dank der K_α -Doppeltaufspaltung bei hohen Beugungswinkeln eine recht genaue Gitterkonstantenbestimmung, wobei ein graphisches Extrapolationsverfahren verwendet wurde. Zunächst ließen sich aus den Reflexen (400) und (009) (vgl. Tab. 2) schon relativ gute Werte von a und c ermitteln; unter Benutzung des Quotienten der erhaltenen Parameter wurden dann nach den Gleichungen

$$a = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2} l^2}{\sin \theta} \quad \text{und} \quad c = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{l^2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + k^2)}}{\sin \theta}$$

für jeweils geeignete Interferenzen ($h k l$) die Konstanten a und c berechnet und diese gegen die Funktion von NELSON und RILEY¹¹⁾ aufgetragen. Die lineare Extrapolation gegen den Wert Null der genannten Funktion (entsprechend $\theta = 90^\circ$) ergab die Gitterkonstanten $a = 3,993 \pm 0,001 \text{ \AA}$ und $c = 9,186 \pm 0,002 \text{ \AA}$ der tetragonalen Elementarzelle (bei 28°C).

¹⁰⁾ Herstellerfirma: Röntgenwerk Rich. Seifert & Co., Hamburg.

¹¹⁾ J. B. NELSON u. D. P. RILEY, Proc. physic. Soc. **57**, 160 (1945).

Tabelle 2

Beugungswinkel und Intensitäten der letzten Linien des mit Fe-K_α -Strahlung aufgenommenen DEBYE-SCHERRER-Diagramms von Europium(III)-oxidjodid

θ_c aus den Gitterkonstanten $a = 3,993 \text{ \AA}$ und $c = 9,186 \text{ \AA}$ berechneter Beugungswinkel; θ_0 gemessener Beugungswinkel; J_0 mit Hilfe einer Vergleichsskala geschätzte Intensität; J_c nach der Formel $J_c = s \cdot L \cdot P \cdot H \cdot F_c^2$ berechnete Intensität; s Proportionalitätsfaktor $0,485 \cdot 10^{-4}$ zur Anpassung an die geschätzten Intensitäten; L LORENTZ-faktor; P Polarisationsfaktor; H Flächenhäufigkeitsfaktor; F_c berechneter Strukturfaktor.

h k l	K_α	θ_c	θ_0	J_0	J_c	$L \cdot P$	H	F_c
009	α_1	71,51	71,58	7	7,1	5,74	2	+112,5
009	α_2	71,86	71,89					
306	α_1	74,53	74,59	6	6,2	7,00	8	- 47,6
306	α_2	74,95	74,98					
400	α_1	75,88	75,93	36	24,1	7,74	4	+126,6
324	α_1	76,04						
400	α_2	76,35	76,41		11,8	7,84	16	- 44,1
324	α_2	76,51						
208	α_1	76,53			1,6	8,15	8	+ 22,6
208	α_2	77,02	—					
401	α_1	77,29	77,29	3	2,6	8,67	8	+ 27,8
401	α_2	77,82	—					
109	α_1	78,19	78,26	12	12,2	9,39	8	+ 57,8
109	α_2	78,77	78,79					
402	α_1	82,96	82,89	3	3,5	16,06	8	- 23,7
316	α_1	83,58	83,63	18	17,6	17,72	16	- 35,8
402	α_2	83,97	—					
316	α_2	84,74	84,70					

Gemäß der Zugehörigkeit von EuOJ zum PbFCl -Typ liegt in der Raumgruppe $P 4/n$ mm folgende Besetzung der Punktlagen vor (Aufstellung nach „International Tables“¹²⁾):

2 Sauerstoff in (a): $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.

2 Europium in (c): $0, \frac{1}{2}, z(\text{Eu})$; $\frac{1}{2}, 0, \bar{z}(\text{Eu})$.

2 Jod in (c): $0, \frac{1}{2}, z(\text{J})$; $\frac{1}{2}, 0, \bar{z}(\text{J})$.

Zur Bestimmung der freien Parameter z von Eu und J wurden die in erster Näherung zu erwartenden Werte $z(\text{Eu}) = \frac{1}{3}$ und $z(\text{J}) = \frac{2}{3}$ so lange systematisch variiert, bis sich die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Linienintensitäten ergab. Da lediglich Reflexe mit hohem l -Index empfindlich genug auf kleinere Parameteränderungen reagieren — in den Parameterbereichen um $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ ist (109)

¹²⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Birmingham 1952, S. 223; Strukturfaktor auf S. 448.

besonders günstig – dienten zu den Berechnungen die in Tab. 2 aufgeführten Reflexe. Später wurden zur Kontrolle der erhaltenen Werte

$$z(\text{Eu}) = 0,120 \pm 0,003 \quad \text{und} \quad z(\text{J}) = 0,675 \pm 0,003$$

Intensitätsquotienten geeigneter Reflexpaare [z. B. (004) und (005) oder (103) und (112)] herangezogen, die durchweg die abgeleiteten Parameter bestätigten.

Die Mittel zur Beschaffung des WEISSENBERG-Goniometers und der DEBYE-SCHERRER-Vakuunkamera mit 114,8 mm Durchmesser stellte die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung. Es sei ihr auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt. Herrn Prof. Dr. G. BRAUER möchte ich für sein wohlwollendes Interesse und die materielle Förderung der vorliegenden Arbeit, meiner Frau für ihre Hilfe bei numerischen Rechnungen und der Anfertigung von Zeichnungen danken.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde von Europium (II)-jodid eine WEISSENBERG-Aufnahme des Äquators bei Drehung um [001] angefertigt, die es erlaubte, die Serie (0k0) auf systematische Auslöschungen zu prüfen. Von den 10 möglichen Reflexen (0k0) sind auf dem Film nur diejenigen mit $k = 2n$ vorhanden, so daß EuJ_2 höchstwahrscheinlich in der Raumgruppe $P 2_1/c$ kristallisiert.

Freiburg i. Br., Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1961.